

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-137878

(43)Date of publication of application : 14.05.2003

(51)Int.Cl. C07D305/06
C08F255/00

(21)Application number : 2001-332394

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 30.10.2001

(72)Inventor : MIYAZAKI KAZUHISA

OTA SEIJI

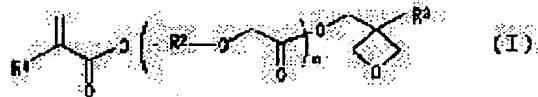
AKIEDA HIDEYUKI

(54) OXETANE RING-CONTAINING (METH)ACRYLIC ESTER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new oxetane ring-containing (meth)acrylic ester useful as a raw material for various functional polyolefins, coatings, adhesives and dental materials, etc., and to provide a method for producing the compound.

SOLUTION: This oxetane ring-containing (meth)acrylic ester is represented by general formula (I) [wherein R1 represents hydrogen or methyl group; R2 represents a straight chain or branched alkylene group which may have an er bond; R3 represents a straight-chain alkyl group; n is an integer of 1-4]. The compound is used for graft modification of polyolefins and as a comonomer raw material for copolyolefins and a monomer for dental materials.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-137878

(P2003-137878A)

(43)公開日 平成15年5月14日 (2003.5.14)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 7 D 305/06
C 0 8 F 255/00

識別記号

F I

C 0 7 D 305/06
C 0 8 F 255/00

マークコード(参考)

4 C 0 4 8
4 J 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-332394(P2001-332394)

(22)出願日 平成13年10月30日 (2001.10.30)

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 宮崎 和久

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72)発明者 太田 誠治

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72)発明者 秋枝 秀幸

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

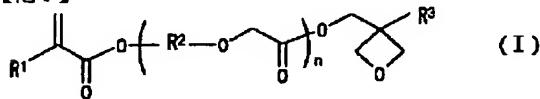
(54)【発明の名称】 オキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルおよびその製法

(57)【要約】

【課題】 各種機能性ポリオレフィン、塗料、接着剤、歯科材料などの原料として有用な新規なオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルおよびその製法を提供すること。

【解決手段】 一般式(I)で表されるオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルをポリオレフィンのグラフト変性用、共重合ポリオレフィンのコモノマー原料及び歯科材料用モノマーとして使用する。

【化1】

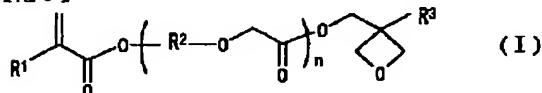


(式中、R¹は水素またはメチル基、R²はエーテル結合を有していてもよい直鎖または分岐状のアルキレン基、R³は直鎖アルキル基を表し、nは1~4の整数を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)で表されることを特徴とするオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステル。

【化1】



(式中、R¹は水素またはメチル基、R²はエーテル結合を有していてもよい直鎖または分岐状のアルキレン基、R³は直鎖アルキル基を表し、nは1~4の整数を表す。)

【請求項2】 R¹が水素原子またはメチル基であり、R²が炭素数2~4の直鎖状のアルキレン基であり、R³が炭素数1~2の直鎖アルキル基であり、nは1~4の整数であることを特徴とする請求項1記載のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステル。

【請求項3】 R¹が水素原子であり、R²がエチレン基であり、R³がエチル基であり、nは1であることを特徴とする請求項1記載のオキセタン環含有アクリル酸エステル。

【請求項4】 一般式(II)で表されるラクトンと一般式(III)で表されるオキセタン環含有アルコールを塩基触媒の存在下、ラクトン開環反応により一般式(IV)で表されるヒドロキシカルボン酸オキセタン環含有アルキルエステルを製造し、次いで該エステル(IV)を(メタ)アクリル酸ハライドと反応させることを特徴とする請求項1記載のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルの製法。

【化2】



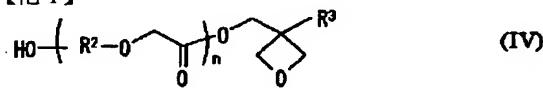
(式中、R²はエーテル結合を有していてもよい直鎖または分岐状のアルキレン基を表す。)

【化3】



(式中、R³は直鎖アルキル基を表す。)

【化4】



(式中、R²はエーテル結合を有していてもよい直鎖または分岐状のアルキレン基、R³は直鎖アルキル基を表し、nは1~4の整数を表す。)

【請求項5】 請求項1ないし3のいずれかに記載のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルからなることを特徴とするポリオレフィンのグラフト変性用モノマ

10

一。

【請求項6】 請求項1ないし3のいずれかに記載のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルからなることを特徴とする歯科材料用モノマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種機能性ポリオレフィン、塗料、接着剤、歯科材料などの原料として有用な極性基を有する不飽和化合物に関する。特に、エチレン、プロピレンなどのビニルモノマーとの共重合あるいはポリオレフィンのグラフト変性などによりポリオレフィンに接着性、他樹脂との相容性などの機能を付与するための極性基を導入することが可能なオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルに関する。

【0002】

【従来の技術】分子内に重合性を有する不飽和結合とエポキシ基を有する化合物は各種機能性ポリオレフィン、塗料、接着剤、粘着剤、歯科材料などの原料として様々な分野で使用されている。例えば、機能性ポリオレフィン分野では、(メタ)アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物が、添加材料や相容化剤として用いられる変性ポリオレフィンの原料として、また塗料分野ではアクリル系樹脂塗料の原料モノマーとして用いられている。歯科材料分野においても、メタクリル系接着成分の一つとしてエポキシ基を有する化合物が用いられている。

【0003】しかし、分子内に不飽和結合とエポキシ基を有する化合物として入手可能な化合物は、グリジル(メタ)アクリレートなどごく限られている。また、エポキシ基には刺激性等の問題があること、さらなる性能向上を目指して新規な構造の極性基含有不飽和化合物が提案されていることなどから新たな極性基含有不飽和化合物の創出が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、共重合用モノマー、ポリオレフィンのグラフト変性用モノマー、塗料、接着剤、粘着剤、歯科材料などの原料として有用な新規な構造の極性基含有不飽和化合物、即ち、新規な構造オキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルおよびその製法を提供することを目的としている。

30

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記のような課題を解決するため鋭意検討を行った結果、重合性を有する不飽和結合として(メタ)アクリロイル基、極性基としてオキセタニル基を有する極性基含有不飽和化合物を見出し本発明を完成するに至った。

【0006】本発明は、以下の新規な極性基含有不飽和化合物およびその製法に関する。

(1) 一般式(I)で表されることを特徴とするオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステル。

【0007】

50

とするポリオレフィンのグラフト変性用モノマー。

(6) 請求項1ないし3のいずれかに記載のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルからなることを特徴とする歯科材料用モノマー。

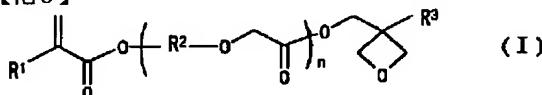
【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明にかかるオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルおよびその製法について具体的に説明する。なお、本明細書において、「(メタ)アクリル酸~」とは「アクリル酸~」および/または「メタクリル酸~」を意味する。

【0016】本発明にかかるオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルは、下記の一般式(I)で表される。

【0017】

【化9】



20 【0018】式(I)中、R¹は水素またはメチル基、R²はエーテル結合を有していてもよい直鎖または分岐状のアルキレン基、R³は直鎖アルキル基を表し、nは1～4の整数を表す。

【0019】R²のエーテル結合を有していてもよい直鎖または分岐状のアルキレン基としては、炭素数2～12のアルキレン基または炭素数2～6のオキシアルキレン基が挙げられ、その代表例としては、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-、-(CH₂)₅-、-(CH₂CH₃)-、-(CH₂)₂O-、-(CH₂)₃O-、-(CH₂CH₂O)-、-(CH₂CH₂O)₂-、-(CH₂CH₂O)₃-、-(CH₂CH₂O)₄-、-(CH₂CH₂O)₅-、-(CH₂CH₂O)₆-、-(CH₂CH₂O)₇-、-(CH₂CH₂O)₈-、-(CH₂CH₂O)₉-、-(CH₂CH₂O)₁₀-、-(CH₂CH₂O)₁₁-、-(CH₂CH₂O)₁₂-が挙げられる。

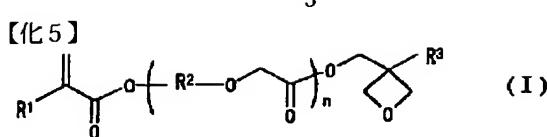
30 この中では、-(CH₂)₂-、-(CH₂CH₂OCH₂CH₂O)-が好ましい。

【0020】R³の直鎖アルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基が挙げられ、その代表例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。この中では、メチル基、エチル基が好ましい。

40 【0021】本発明における一般式(I)で示されるオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルの具体例として、下記の化合物(a)～(l)を挙げることができる。

【0022】

【化10】



【0008】(式中、R¹は水素またはメチル基、R²はエーテル結合を有していてもよい直鎖または分岐状のアルキレン基、R³は直鎖アルキル基を表し、nは1～4の整数を表す。)

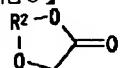
(2) R¹が水素原子またはメチル基であり、R²が炭素数2～4の直鎖状のアルキレン基であり、R³が炭素数1～2の直鎖アルキル基であり、nは1～4の整数であることを特徴とする上記(1)記載のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステル。

(3) R¹が水素原子であり、R²がエチレン基であり、R³がエチル基であり、nは1であることを特徴とする上記(1)記載のオキセタン環含有アクリル酸エステル。

(4) 一般式(II)で表されるラクトンと一般式(II)Iで表されるオキセタン環含有アルコールを塩基触媒の存在下、ラクトン開環反応により一般式(IV)で表されるヒドロキシカルボン酸オキセタン環含有アルキルエステルを製造し、次いで該エステル(IV)を(メタ)アクリル酸ハライドと反応させることを特徴とする請求項1記載のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルの製法。

【0009】

【化6】

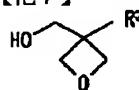


(II)

【0010】(式中、R²はエーテル結合を有していてもよい直鎖または分岐状のアルキレン基を表す。)

【0011】

【化7】

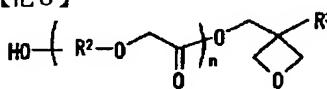


(III)

【0012】(式中、R³は直鎖アルキル基を表す。)

【0013】

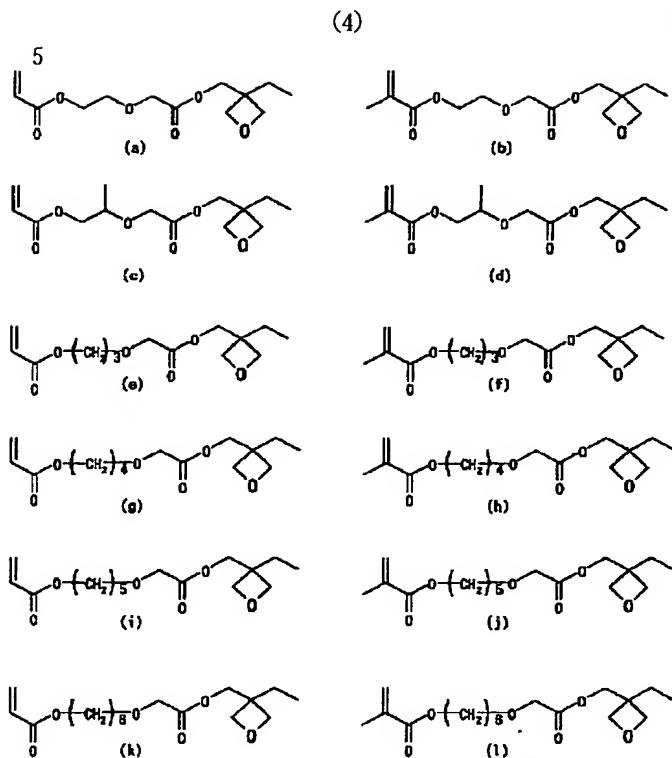
【化8】



(IV)

【0014】(式中、R²はエーテル結合を有していてもよい直鎖または分岐状のアルキレン基、R³は直鎖アルキル基を表し、nは1～4の整数を表す。)

(5) 請求項1ないし3のいずれかに記載のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルからなることを特徴



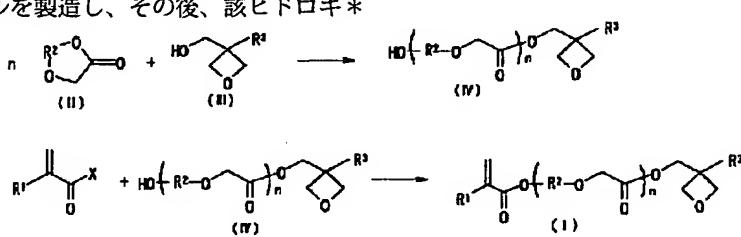
【0023】本発明にかかるオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステルは、以下に述べる方法によって製造することができる。

【0024】一般式（II）で表されるラクトンと一般式（III）で表されるオキセタン環含有アルコールを塩基触媒の存在下にラクトン開環反応させることにより一般式（IV）で表されるヒドロキシカルボン酸オキセタン環含有アルキルエステルを製造し、その後、該ヒドロキ*

* シカルボン酸オキセタン環含有アルキルエステル（IV）と（メタ）アクリル酸ハライドを塩基触媒の存在下に反応させて、目的のオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステルを製造する。その反応式は、以下のとおりである。

【0025】

【化11】



【0026】一般式（II）で表されるラクトンの代表例としては、例えば、1, 4-ジオキサー-2-オン、1, 4-ジオキセパン-2-オン、3-メチル-1, 4-ジオキセパン-2-オン、1, 4-ジオキソカン-2-オン、1, 4, 7-トリオキソナン-2-オン、2-オキソ-15-クラウン-5、2-オキソ-18-クラウン-6等が挙げられる。これらの中では、1, 4-ジオキサー-2-オンが好ましい。

【0027】一般式（III）で表されるオキセタン環含有アルコールの代表例としては、例えば、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-n-プロピル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-イソプロピル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-メチル-3-(2-ヒドロキシエトキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(2-ヒドロキシエトキシメチル)オキセタンなど

シエチルオキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシエチルオキセタン、3-n-プロピル-3-ヒドロキシエチルオキセタン、3-イソプロピル-3-ヒドロキシエチルオキセタン、2-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、2-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、2, 3-ジメチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、2, 4-ジメチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、2, 3, 4-トリメチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-2-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-2, 4-ジメチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-メチル-3-(2-ヒドロキシエトキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(2-ヒドロキシエトキシメチル)オキセタンなど

40 が挙げられる。これらの中では、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-2, 4-ジメチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-メチル-3-(2-ヒドロキシエトキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(2-ヒドロキシエトキシメチル)オキセタンなどが挙げられる。これらの中では、3-メチル-3-ヒド

ロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンが好ましい。

【0028】本発明の方法において、ラクトン(II)とオキセタン環含有アルコール(III)との反応は、塩基触媒の存在下、それぞれの反応原料を1:1~1.0モルの割合で反応器に供給し、反応温度0~200℃、好ましくは、40~100℃、反応圧力常圧~10気圧、好ましくは、常圧の条件下で行われる。反応時間は、4~12時間、好ましくは、6~10時間である。

【0029】反応は適切な溶媒を用いて行うことができる。反応溶媒としては、ハロゲン化炭化水素系、芳香族炭化水素系、エーテル系、ニトリル系、ケトン系、エステル系などの溶媒から原料の溶解度や反応条件に応じて適宜選択して用いることができ、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アセトン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリルなどを例示することができる。

【0030】反応に用いる塩基触媒としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物や炭酸塩などを使用することができ、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウムなどが挙げられる。またアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む固体塩基を用いることもできる。塩基触媒の量は、ラクトンに対して1~1.5当量、好ましくは、1.2当量程度が望ましい。

【0031】このようにして製造されたヒドロキシカルボン酸オキセタン環含有アルキルエステル(IV)と(メタ)アクリル酸ハライドとを反応させて、目的のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステル(I)を製造する。その反応は、溶媒中、反応促進剤として塩基触媒を用いて行われる。

【0032】反応に用いるヒドロキシカルボン酸オキセタン環含有アルキルエステル(IV)と(メタ)アクリル酸ハライドの割合は、1:1~1.5モル、好ましくは、1:1.1~1.2モル、反応温度は、-10ないし50℃、好ましくは、-5~5℃、反応圧力は、常圧ないし10気圧、好ましくは、常圧の条件下で行われる。反応時間は、0.5~5時間、好ましくは、1~3時間である。

【0033】反応を促進する塩基触媒として、例えばピリジン、トリエチルアミン、ジメチルアミノピリジンなどを挙げることができる。これらの中では、トリエチルアミンが好ましい。塩基触媒の量は、(メタ)アクリル酸ハライドに対して1~1.5当量、好ましくは、1.2当量程度が好ましい。

【0034】反応溶媒としては、ハロゲン化炭化水素系、芳香族炭化水素系、エーテル系、ニトリル系、ケトン系、エステル系などの溶媒から原料の溶解度や反応条件に応じて適宜選択して用いることができ、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アセトン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリルなどを例示することができる。

【0035】本発明のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルは、重合性を有する不飽和結合と極性基であるオキセタン基を有し、この不飽和結合と極性基の間に様々な鎖長を有する連結基を有しているので、各種機能性ポリオレフィン、塗料、接着剤、歯科材料等の原料として用いることができる。特に、ポリオレフィンに接着性、他樹脂との相溶性などの機能を付与するグラフト変性用モノマーあるいは歯科材料用モノマーとして有用である。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、各種機能性ポリオレフィン、塗料、接着剤、歯科材料等の原料として有用な新規な構造のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステル及びその製造方法を提供することができる。この化合物は重合性を有する不飽和結合と極性基であるオキセタン基の間に様々な鎖長を有する連結基を導入することができる、用途や性能によって種々選択することができる。

【0037】

【実施例】以下に、実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

(分析方法)プロトン-NMRスペクトルは、核磁気共鳴装置GSX270(日本電子(株)製)を用いて、溶媒CDCl₃、分解能270MHzの条件で測定したものである。

【0038】実施例1

[2-ヒドロキシエトキシ酢酸-3-エチル-3-オキセタニルメチルの合成]ジムロート冷却管を備えた200mL3つ口フラスコに1,4-ジオキサー-2-オン

1.0g(10ミリモル)、オキセタンアルコール1.7g(15ミリモル)、炭酸カリウム0.8g(6ミリモル)、テトラヒドロフラン10mLを入れ、60℃、4時間攪拌した。反応終了後、生じた沈殿を口別し、口液を減圧で濃縮した後、カラムクロマトグラフィーに付した。展開溶媒として、酢酸エチル/ヘキサンを用い、酢酸エチル/ヘキサン=3/2留分より2-ヒドロキシエトキシ酢酸-3-エチル-3-オキセタニルメチルを得た。

分析結果:

¹H-NMR(ppm)

(6)

特開2003-137878

9

4. 41~4. 48 (m, 4H)、4. 32 (s, 2H)、4. 20 (s, 2H)、3. 75 (d, 2H, J = 15 Hz)、3. 70 (m, 2H)、1. 75 (d, 2H, J = 28 Hz)、0. 92 (t, 3H, J = 28 Hz)

【0039】 [2-アクリロキシエトキシ酢酸-3-エチル-3-オキセタニルメチルの合成] ジムロート冷却管、100m1滴下ロートを備えた200m13つロフラスコに2-ヒドロキシエトキシ酢酸-3-エチル-3-オキセタニルメチルを1. 0 g (4. 6ミリモル)、トリエチルアミン0. 5 g (0. 7m1、6. 4ミリモル) ジクロロメタン10m1を加え、塩化アクリロイル0. 6 g (0. 4m1、6. 3ミリモル) のジクロロメタン溶液 (10m1) を氷浴下、10分かけて滴下した。さらに氷浴中、2時間攪拌した。反応終了後、生じ*

10

*た沈殿を口別し、口液中の溶媒を減圧で濃縮し、淡黄色液体を得、カラムクロマトグラフィーに付した。展開溶媒として、酢酸エチル/ヘキサンを用い、酢酸エチル/ヘキサン=1/1留分より2-アクリロキシエトキシ酢酸-3-エチル-3-オキセタニルメチル0. 5 g (収率40%)を得た。

分析結果：

¹H-NMR (ppm)

10 6. 42 (dd, 1H, J = 6. 5 Hz)、6. 14 (d, 1H, J = 6. 5 Hz)、5. 85 (dd, 1H, J = 4. 4 Hz)、4. 32~4. 47 (m, 8H)、4. 20 (s, 2H)、3. 84 (dd, 2H, J = 1. 7 Hz)、1. 75 (dd, 2H, J = 2. 8 Hz)、0. 92 (t, 3H, J = 2. 8 Hz)

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C048 TT02 UU10 XX01 XX02 XX04
4J026 AA11 AA12 AA13 BA30 GA10